

24.09.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   9 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 3 3 7 7 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 3 3 7 7 9 ]

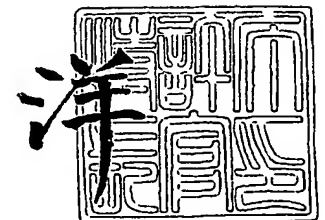
出   願   人            松 下 電 器 産 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2022050253  
【提出日】 平成15年 9月25日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C30B 29/22  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 中川 徹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 鳥井 秀雄  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100077931  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 前田 弘  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100094134  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小山 廣毅  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100110939  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 竹内 宏  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100113262  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 竹内 祐二  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100115059  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 今江 克実  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100117710  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 原田 智雄  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 014409  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0217869

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

鉛化合物を含む圧電体と該圧電体の両面の上のそれぞれに配設された第 1 及び第 2 電極とを備えた圧電素子であって、

上記圧電体は複数の結晶によって構成された集合体から成り、

上記結晶間の結晶粒界には酸化ジルコニウムが存在し且つ該結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が鉛元素よりも大きいことを特徴とする圧電素子。

**【請求項 2】**

請求項 1 記載の圧電素子において、

上記圧電体は、それぞれの結晶成長方向が、該圧電体の厚み方向一方側から他方側に向いている複数の柱状結晶によって構成された集合体から成ることを特徴とする圧電素子。

**【請求項 3】**

請求項 1 又は 2 記載の圧電素子において、

上記圧電体は、少なくともジルコニウム元素、チタン元素、鉛元素及び酸素元素を含むことを特徴とする圧電素子。

**【請求項 4】**

ノズルと該ノズルに連通し且つインクを収容する圧力室とが形成されたヘッド本体部と、厚み方向一方側の面の一部が上記圧力室に臨むように設けられ且つ上記圧力室内のインクに圧力を付与して上記ノズルからインクを記録媒体に対して吐出させる圧電素子とを備えたインクジェットヘッドであって、

上記圧電素子は、請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の圧電素子から成ることを特徴とするインクジェットヘッド。

**【請求項 5】**

鉛化合物を含む圧電体と該圧電体の両面の上のそれぞれに配設された第 1 及び第 2 電極とを備えた圧電素子の製造方法であって、

上記第 1 電極と上記圧電体と上記第 2 電極とをその順に積層する工程と、

上記積層工程後に、上記第 1 及び第 2 電極のうち少なくとも一方の電極を、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも 1 つを含む化学物質に曝す工程と、

を備えたことを特徴とする圧電素子の製造方法。

**【請求項 6】**

請求項 5 記載の圧電素子の製造方法において、

上記曝し工程において、上記化学物質は液体の状態であることを特徴とする圧電素子の製造方法。

**【請求項 7】**

請求項 5 記載の圧電素子の製造方法において、

上記曝し工程において、上記化学物質は気体の状態であることを特徴とする圧電素子の製造方法。

**【請求項 8】**

請求項 5 記載の圧電素子の製造方法において、

上記曝し工程において、上記化学物質は有機溶剤に溶解した状態であることを特徴とする圧電素子の製造方法。

**【請求項 9】**

請求項 5～8 のいずれか 1 つに記載の圧電素子の製造方法において、

上記曝し工程において、上記第 1 及び第 2 電極間に電圧を印加することを特徴とする圧電素子の製造方法。

**【請求項 10】**

請求項 5～9 のいずれか 1 つに記載の圧電素子の製造方法において、

上記曝し工程後に、上記圧電素子を 100℃以上で熱処理する工程を更に備えたことを特徴とする圧電素子の製造方法。

**【請求項 11】**

請求項 5 ～ 10 のいずれか 1 つに記載の圧電素子の製造方法において、  
上記積層工程は、上記圧電体を真空スパッタリング法で上記第 1 電極上に積層する工程を含むことを特徴とする圧電素子の製造方法。

**【請求項 12】**

ノズルと該ノズルに連通し且つインクを収容する圧力室とが形成されたヘッド本体部と、厚み方向一方側の面の一部が上記圧力室に臨むように設けられ且つ上記圧力室内のインクに圧力を付与して上記ノズルからインクを記録媒体に対して吐出させる圧電素子とを備えたインクジェットヘッドの製造方法であって、

上記圧電素子を、請求項 5 ～ 11 のいずれか 1 つに記載の製造方法によって製造することを特徴とするインクジェットヘッドの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】圧電素子及びそれを備えたインクジェットヘッド並びにそれらの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、鉛化合物を含む圧電体と該圧電体の両面の上のそれぞれに配設された第1及び第2電極とを備えた圧電素子及びそれを備えたインクジェットヘッド並びにそれらの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

すでによく知られているように、圧電体は電圧を印加すると伸縮する性質がある。そして、この性質を工業的に利用するために、圧電体とその圧電体の上下両面のそれぞれに配設された2つの電極とから成る圧電素子が開発された。この圧電素子は、インクジェット式プリンタのインク吐出用アクチュエータやハードディスクの磁気ヘッド駆動用アクチュエータやマイクロポンプ駆動用アクチュエータなどに用いられている。

## 【0003】

図9は、圧電素子101の基本構造を示した模式図である。圧電素子101は、圧電体102を膜形状に加工して、その圧電体102の上下両面のそれぞれに電極103、104を配設することにより形成されている。圧電体102の厚みは通常 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度であり、また、下部電極104は、膜厚を上部電極103よりも厚くして、剛性を上部電極103よりも大きくしている。さらに、圧電体102の自発分極の向きは上部電極103側に向かっている。

## 【0004】

図10に示すように、上部電極103が正極になるように両電極103、104間に電圧を加えると、圧電体102は水平方向に伸縮する。ここで、上述のように、下部電極104の剛性が上部電極103よりも大きいので、圧電素子101の下部電極104側の部分は凸形状になる一方、圧電素子101の上部電極103側の部分は凹形状になる。

## 【0005】

前述のように圧電素子101の形状を変化させるためには、2つの電極103、104の剛性を異なる値にする必要がある。その一方で、圧電体102が歪む程度に、両電極103、104を薄くする必要もある。そのため、両電極103、104の厚みは一般的に数 $\text{nm}\sim$ 数 $\mu\text{m}$ に設定されている。

## 【0006】

ところで、圧電体の材料には様々なものがあり、その中でも、鉛化合物を含む圧電体材料は圧電定数が高いので工業的に有用である。鉛化合物を含む圧電体材料としては、鉛チタン酸化物(P<sub>T</sub>)や、鉛チタンジルコニウム酸化物(P<sub>Z</sub>T)や、P<sub>Z</sub>Tにマグネシウム、マンガン、コバルト、鉄、ニッケル、ニオブ、スカンジウム、タンタル、ビスマス又はタンタルなどを添加したもの等がある。

## 【0007】

また、圧電体は一般的に多結晶構造から成っていて、その結晶性が高い程、自発分極の向きが揃いやすく且つ圧電定数が大きくなって工業的に有用である。そして、現在までに、結晶性を向上させるため、数々の圧電素子の製造方法が検討されている。しかしながら、これらの製造方法で製造することによって圧電素子の結晶性は確かに向上するものの、大きな面積を有する圧電素子において完全な単一結晶の圧電体を形成することは未だに実現できていない。特に、インクジェット式プリンタやハードディスクに用いる圧電素子の面積は数百 $\mu\text{m}^2$ であるので、圧電体中に多数の結晶粒界が存在している。

## 【0008】

さらに、圧電体に印加される電界強度が大きい程、圧電素子の変形量が大きくなるので、場合によっては $104\text{V}/\text{cm}$ 以上の大きな電界が印加されることがある。その一方で、湿気の高い環境下において、鉛化合物を含む圧電体に高電圧を加えた場合にはリーク電流が増大し、その結果、絶縁破壊が発生することがある。

## 【0009】

湿気の高い環境下で高電圧を加えたときに絶縁破壊が発生するメカニズムの詳細についてはよく分かっていないが、水分が、圧電体中に存在する結晶粒界や微小なピンホールに浸入することによって生じるリーク電流が原因ではないかと考えられている。ここで、圧電体を挟み込んでいる両電極の厚みが大きければ、水分はそれらの電極が障壁となって圧電体内に浸入しないが、圧電素子として機能させるためには、上述のように電極の厚みを大きくすることができない。そのため、水分が電極のピンホールを通して圧電体の結晶粒界に浸入して、絶縁破壊が起こると考えられている。

## 【0010】

したがって、圧電体中の結晶粒界やピンホールを改良すれば、絶縁信頼性を向上させることが可能である。以下に、圧電体中の結晶粒界やピンホールの改良方法についての従来例を示す。

## 【0011】

特許文献1には、水合成により形成したPZT等の複合酸化物に存在するピンホールを、高誘電率の樹脂やセラミックスで封孔処理する方法が示されている。具体的には、樹脂材料又はセラミックスの前駆体を溶媒に溶かした液体を、複合酸化物表面に塗布し、吹きかけ、又は含浸する。それにより、複合酸化物内のピンホールを上記の液体で満たす。その後、上記の液体を固化するために、乾燥又は焼成する。

## 【0012】

また、特許文献1には、金属基板上に水合成法で形成された複合酸化物に存在するピンホールを、金属基板を酸化性水溶液に浸漬して電流を印加することにより封孔する方法が示されている。この方法では、酸化性水溶液が複合酸化物のピンホールを通して金属基板に接触して、電気化学反応が起こる。それにより、ピンホール内の金属表面が絶縁性酸化物になって、ピンホールを封孔することができる。

## 【0013】

特許文献2では、2つの電極によって挟まれた圧電体から成る圧電素子であって、粒界露出領域に圧電体よりも低い誘電率の誘電物質を備えたものが開示されている。圧電素子をこのような構造にすることによって、粒界露出領域に何も無いときと比べて、両電極間に電圧を印加した場合における結晶粒界に加わる電界を小さくすることができ、その結果、結晶粒界を原因とする絶縁破壊を防ぐことができる。

【特許文献1】特許第3206454号

【特許文献2】特開平10-217458号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

しかしながら、特許文献1で示された、複合酸化物のピンホールを絶縁体で埋める方法には以下のような欠点がある。すなわち、使用される液体中の固形物濃度が高い程、乾燥・焼成後の固形物の密度が高くなるのでピンホールの封孔効果は大きくなる一方、固形物濃度が高くなると液体粘度が高くなる。それゆえに、その液体がピンホールに入りにくくなり、封孔効果が低下してしまう。したがって、この方法では、ピンホールを完全に封孔することは困難である。

## 【0015】

また、特許文献1で示された、電極上に形成した複合酸化物のピンホールを塞ぐ方法では、電極が金や白金などの貴金属の場合に、絶縁性酸化物を生成することが困難である。したがって、電極にはチタンやアルミニウム等の限られた金属しか用いることができない。

## 【0016】

また、特許文献2で示された方法では、結晶粒界の誘電率が圧電体よりも小さいので、結晶粒界に印加される電界は圧電体よりも大きくなる。そのため、結晶粒界を流れるリーク電流を完全に抑止することができない。

## 【0017】

そこで、本発明者らは、湿気の高い環境下で高電圧を加えたときに絶縁破壊が起こるメカニズムについての更なる検討を行い、その結果、高湿度下における絶縁破壊は、圧電体の結晶粒界に存在する鉛酸化物が、水分と電気化学的な反応を起こして変質することが主な原因であることを突き止めた。

## 【0018】

以下に、このメカニズムの詳細について説明する。図11は、2枚の電極103、104で挟まれた、鉛化合物を含む圧電体102を備えた圧電素子101の断面図である。この圧電素子101では、電圧を印加したときに下部電極104側の部分が凸形状になるように、上部電極103の膜厚を下部電極104よりも薄くしている。そのため、上部電極103には多数のピンホール103aが存在している。そして、高湿度下では、水分が上部電極103のピンホール103aを通して柱状結晶102a間の結晶粒界102bに浸入する。結晶粒界102bには絶縁性の $PbO$ （酸化鉛）が存在しているが、図12に示すように、この $PbO$ は浸入した水分と反応して $Pb(OH)_2$ （水酸化鉛）になる。図13(a)及び図13(b)に示すように、正極の近傍では、この $Pb(OH)_2$ は酸化されて金属並の導電性を有する $PbO_2$ （二酸化鉛）になる。さらに、図13(b)及び図13(c)に示すように、この $PbO_2$ は正極として作用して、該 $PbO_2$ の近傍に位置している $Pb(OH)_2$ を酸化して $PbO_2$ にする。そして、図13(d)に示すように、最終的には正極と負極とが $PbO_2$ によって電氣的に接続されて、それにより、絶縁破壊が起こる。

## 【0019】

そして、本発明者たちは、上述の絶縁破壊の原因を取り除くことにより、絶縁信頼性の高い圧電素子を実現できることを見出した。

## 【0020】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、鉛化合物を含む圧電体と該圧電体の両面の上のそれぞれに配設された第1及び第2電極とを備えた圧電素子において、絶縁信頼性を向上させる技術を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0021】

第1の発明は、鉛化合物を含む圧電体と該圧電体の両面の上のそれぞれに配設された第1及び第2電極とを備えた圧電素子であって、上記圧電体が複数の結晶によって構成された集合体から成り、上記結晶間の結晶粒界には酸化ジルコニウムが存在し且つ該結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が鉛元素よりも大きいことを特徴とするものである。

## 【0022】

これにより、圧電体の結晶粒界には電気化学的に安定した酸化ジルコニウムが存在しているので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生を防ぐことができる。

## 【0023】

また、結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が鉛元素よりも大きいので、結晶粒界の電気化学的な性質は、結晶粒界に存在している酸化ジルコニウムに支配される。それゆえに、結晶粒界を確実に、電気化学的に安定した状態にすることができるので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生を確実に防ぐことができる。

## 【0024】

また、結晶粒界を、酸化ジルコニウムから成る絶縁膜で完全に覆うので、上記の特許文献2の圧電素子に比べて絶縁破壊の発生をより確実に防ぐことができる。

## 【0025】

第2の発明は、上記第1の発明において、上記圧電体が、それぞれの結晶成長方向が、該圧電体の厚み方向一方側から他方側に向いている複数の柱状結晶によって構成された集合体から成ることを特徴とするものである。

## 【0026】

これにより、各柱状結晶の結晶成長方向が、圧電体の厚み方向一方側から他方側に向いているので、各柱状結晶の伸縮方向を揃えることができる。そのため、変位の大きな圧電素子を実現できる。

## 【0027】

第3の発明は、上記第1又は第2の発明において、上記圧電体が、少なくともジルコニウム元素、チタン元素、鉛元素及び酸素元素を含むことを特徴とするものである。

## 【0028】

これにより、圧電体は少なくともジルコニウム元素、チタン元素、鉛元素及び酸素元素を含む。このような圧電体として、例えば  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  ( $0 < x < 1$ ) の組成式で表される PZT がある。そして、このような圧電体の圧電定数は高い。そのため、高性能の圧電素子を得ることができる。

## 【0029】

第4の発明は、ノズルと該ノズルに連通し且つインクを収容する圧力室とが形成されたヘッド本体部と、厚み方向一方側の面の一部が上記圧力室に臨むように設けられ且つ上記圧力室内のインクに圧力を付与して上記ノズルからインクを記録媒体に対して吐出させる圧電素子とを備えたインクジェットヘッドであって、上記圧電素子が、上記第1～第3の発明のいずれか1つの圧電素子から成ることを特徴とするものである。

## 【0030】

第5の発明は、鉛化合物を含む圧電体と該圧電体の両面の上のそれぞれに配設された第1及び第2電極とを備えた圧電素子の製造方法であって、上記第1電極と上記圧電体と上記第2電極とをその順に積層する工程と、上記積層工程後に、上記第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも1つを含む化学物質に曝す工程と、を備えたことを特徴とするものである。

## 【0031】

これにより、積層工程後に、第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも1つを含む化学物質に曝すので、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛は、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムで被覆されて電気化学的に安定したものになる。それゆえに、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生を防ぐことができる。

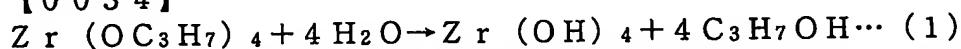
## 【0032】

以下に、本発明の原理を詳細に説明する。従来の圧電素子において絶縁破壊が発生した原因は、図11～図13に示すように、水分が電極のピンホールを通して圧電体の結晶粒界に浸入して、その結晶粒界に存在している酸化鉛が水酸化鉛を経て導電性を有する二酸化鉛になるためである。

## 【0033】

ここで、本発明によれば、積層工程後に、第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも1つを含む化学物質に曝すので、該化学物質が電極のピンホールを通して結晶粒界に達する。ここで、結晶粒界には、通常吸着水が存在しているので、上記化学物質に含まれている、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート、又はジルコニウムカルボキシレートは、この吸着水により加水分解されて水酸化ジルコニウムに転化する。以下の化学反応式(1)は、ジルコニウムアルコキシドの一例であるジルコニウムプロポキシドが加水分解された場合を示す。

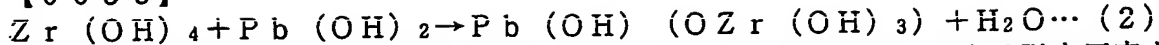
## 【0034】



また、以下の化学反応式(2)に示すように、水酸化ジルコニウムは結晶粒界に存在している水酸化鉛と反応する。

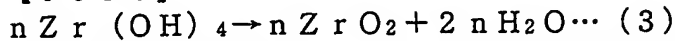


## 【0035】



また、以下の化学反応式(3)に示すように、水酸化ジルコニウム同士は脱水反応を起こして酸化ジルコニウムに転化する。

## 【0036】



上記化学反応式(1)～(3)は理想的な反応を示したものであり、実際には、化学物質に含まれているジルコニウムアルコキシドは完全には加水分解しないので、未反応のアルコキシル基が残存する。また、水酸化ジルコニウムも完全には酸化しないので、未反応の水酸基が残存する。しかしながら、積層工程後に第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を上記化学物質に曝すことによって、結晶粒界全体としては、ジルコニウム元素の組成比が鉛元素よりも大きくなり、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムの性質を持つ。それゆえに、結晶粒界を確実に、電気化学的に安定した状態にすることができるので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生を確実に防ぐことができる。

## 【0037】

なお、上記の化学反応式(1)～(3)は、ジルコニウムアルコキシドの代わりにジルコニウムアセチルアセトネート又はジルコニウムカルボキシレートを用いた場合にも適用される。この場合、化学反応式(1)中のプロポキシル基( $\text{OC}_3\text{H}_7$ )がそれぞれの化合物に対応した基に置き換わる。

## 【0038】

以上のように、本発明によれば、結晶粒界に存在している、電気化学的に不安定な酸化鉛や水酸化鉛が、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムに転化するとともに、該結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が鉛元素よりも大きくなるので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生を確実に防ぐことができる。

## 【0039】

また、本発明によれば、上記化学物質に含まれている、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート、又はジルコニウムカルボキシレートを、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛と反応させることによって、結晶粒界を電気化学的に安定した状態にするので、溶液中の上記化学物質の濃度が小さくても、上記の転化効果は変わらない。そのため、上記の特許文献1のように溶液の粘度の大きさを考慮する必要がない。

## 【0040】

また、圧電体の両面の上のそれぞれに配設された電極を構成している金属の種類に如何に拘わらず、本発明を圧電素子の製造に適用できるので、上記の特許文献1のように電極を構成する金属の種類が限られることはない。

## 【0041】

第6の発明は、上記第5の発明において、上記曝し工程において、上記化学物質が液体の状態であることを特徴とするものである。

## 【0042】

これにより、曝し工程において、化学物質は液体の状態であるので、化学物質を電極のピンホールを介して圧電体の結晶粒界に容易に浸入させることができる。そのため、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛を酸化ジルコニウムに確実に転化させることができる。

## 【0043】

第7の発明は、上記第5の発明において、上記曝し工程において、上記化学物質が気体の状態であることを特徴とするものである。

## 【0044】

これにより、曝し工程において、化学物質は気体の状態であるので、化学物質を電極のピンホールを介して圧電体の結晶粒界に容易に侵入させることができる。そのため、結晶

粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛を酸化ジルコニウムに確実に転化させることができる。

#### 【0045】

第8の発明は、上記第5の発明において、上記曝し工程において、上記化学物質は有機溶剤に溶解した状態であることを特徴とするものである。

#### 【0046】

これにより、曝し工程において、化学物質は有機溶剤に溶解した状態であるので、化学物質を電極のピンホールを介して圧電体の結晶粒界に容易に浸入させることができる。そのため、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛を酸化ジルコニウムに確実に転化させることができる。

#### 【0047】

第9の発明は、上記第5～第8の発明のいずれか1つにおいて、上記曝し工程において、上記第1及び第2電極間に電圧を印加することを特徴とするものである。

#### 【0048】

これにより、第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を上記化学物質に曝すときに第1及び第2電極間に電圧を印加するので、正極の近傍では、上記の化学反応式(2)で示された反応が促進される。それゆえに、結晶粒界を電気化学的に安定した酸化ジルコニウムでより確実に覆うことができるので、リーク電流が結晶粒界を流れることをより確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生をより確実に防ぐことができる。

#### 【0049】

以下に、本発明の原理を詳細に説明する。図1(a)～(f)は、第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を上記化学物質に曝す場合において、第1及び第2電極間に電圧を印加するときに結晶粒界で起こる反応を模式的に示している。この場合、上記化学物質としてジルコニウムアルコキシドを含むものを用いているが、ジルコニウムアセチルアセトネート又はジルコニウムカルボキシレートを含むものを用いても良い。まず、図1(a)に示すように、結晶粒界に存在している酸化鉛は、結晶粒界に存在している吸着水と反応して水酸化鉛( $Pb(OH)_2$ )に転化する(図1(a)では、 $Pb(OH)_2$ を $PbOH$ と表現)。また、図1(b)に示すように、結晶粒界には、吸着水とジルコニウムアルコキシド( $Zr(OR)_4$ )とが反応して生成された水酸化ジルコニウム( $Zr(OH)_4$ )も存在している(上記の化学反応式(1)を参照)。ここで、水酸化ジルコニウム中の酸素原子は求電子性であるので、水酸化ジルコニウム中のジルコニウム原子の電荷は正に偏っている(図1(b)では正電荷を $\sigma^+$ と表現)一方、酸素原子の電荷は負に偏っている(図1(b)では負電荷を $\sigma^-$ と表現)。このとき、図1(c)に示すように、第1及び第2電極間に電圧を印加すると、正極の近傍における水酸化鉛中の鉛原子は、電子を引き抜かれて電子が不足の状態になる(図1(c)では $\sigma^+$ と表現)。その結果、図1(d)～(f)に示すように、水酸化鉛と水酸化ジルコニウムとは脱水反応を起こして、 $Pb-O-Zr$ の結合が生成される。それゆえに、水酸化鉛は電気化学的に安定した酸化ジルコニウム化合物で被覆されて不活性になるので、リーク電流が結晶粒界を流れることをより確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生をより確実に防ぐことができる。

#### 【0050】

また、上記化学物質に含まれている、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート、又はジルコニウムカルボキシレートは、電離して正負のどちらか一方の電荷を帯びているので、上記化学物質に曝す電極の極性を上記化学物質の電荷と反対の極性にすることにより、上記化学物質を結晶粒界に容易に浸入させることができる。そのため、上記の転化効率を向上させることができる。

#### 【0051】

第10の発明は、上記第5～第9の発明のいずれか1つにおいて、上記曝し工程後に、上記圧電素子を100℃以上で熱処理する工程を更に備えたことを特徴とするものである。

## 【0052】

これにより、曝し工程後に、圧電素子を100℃以上で熱処理するので、結晶粒界に存在している、未反応の水酸化ジルコニウム同士は脱水反応を起こして電気化学的に安定した酸化ジルコニウムに転化する。それゆえに、結晶粒界を電気化学的に安定した酸化ジルコニウムでより確実に覆うことができるので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることをより確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生をより確実に防ぐことができる。

## 【0053】

第11の発明は、上記第5～第10の発明のいずれか1つにおいて、上記積層工程が、上記圧電体を真空スパッタリング法で上記第1電極上に積層する工程を含むことを特徴とするものである。

## 【0054】

これにより、積層工程は、圧電体を真空スパッタリング法で第1電極上に積層する工程を含むので、焼結法を用いる場合に比べて比較的低温で、結晶性の高い圧電体を得ることができる。そのため、変位の大きな圧電素子を実現できる。

## 【0055】

第12の発明は、ノズルと該ノズルに連通し且つインクを収容する圧力室とが形成されたヘッド本体部と、厚み方向一方側の面の一部が上記圧力室に臨むように設けられ且つ上記圧力室内のインクに圧力を付与して上記ノズルからインクを記録媒体に対して吐出させる圧電素子とを備えたインクジェットヘッドの製造方法であって、上記圧電素子を、上記第5～第11の発明のいずれか1つの製造方法によって製造することを特徴とするものである。

## 【発明の効果】

## 【0056】

本発明によれば、圧電体の結晶粒界には電気化学的に安定した酸化ジルコニウムが存在し且つ該結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が鉛元素よりも大きいので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを確実に防ぐことができる。したがって、高湿度下においても絶縁破壊の発生を確実に防ぐことができるので、絶縁信頼性が高く且つ寿命が長い圧電素子及びそれを備えたインクジェットヘッドを実現できる。

## 【0057】

また、本発明によれば、第1電極と圧電体と第2電極とをその順に積層した後に、第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも1つを含む化学物質に曝すことによって、結晶粒界のみを電気化学的に変化させる。したがって、この上記少なくとも一方の電極を上記化学物質に曝すことによる圧電体の圧電特性の変化を防ぐことができる。

## 【0058】

また、本発明によれば、第1電極と圧電体と第2電極とをその順に積層した後に第1及び第2電極のうち少なくとも一方の電極を上記化学物質に曝すことによって、絶縁信頼性を高めることができるので、圧電素子がある程度使用した後に上記少なくとも一方の電極を上記化学物質に再度曝すことによって、絶縁信頼性を再度高めることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0059】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

## 【0060】

## (実施形態1)

本発明の実施形態に係る圧電素子(圧電アクチュエータ)1(図2を参照)は、下部電極(共通電極)2と圧電体膜3と上部電極(個別電極)4とがその順に積層されて構成されている。この圧電素子1は、以下に示す「試料の製造方法」と同じ方法で製造されている。

る。また、本発明の特徴として、圧電素子1は、以下に示す評価結果に基づき、後述する処理方法のいずれか1つ、すなわち、通常処理、「通常処理+熱処理」、電界印加処理、及び「電界印加処理+熱処理」のいずれか1つの方法によって処理されている。なお、本発明で言うところの第1電極は下部電極2に対応し、圧電体は圧電体膜3に対応し、第2電極は上部電極4に対応する。

#### 【0061】

圧電体膜3は、それぞれの結晶成長方向が、該圧電体膜3の厚み方向における下部電極2側から上部電極4側に向いている（換言すれば、それぞれの結晶成長方向が、下部電極2の電極面側から上部電極4の電極面側に向いている）複数の柱状結晶によって構成された、 $PZT$  ( $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  ( $0 < x < 1$ )), ジルコン酸チタン酸鉛)の集合体から成る。また、柱状結晶間の結晶粒界は、圧電体膜3の厚み方向に延びている。

#### 【0062】

##### —試料の製造方法—

以下に、試料の製造方法について示す。まず、縦25mm×横25mm×厚さ0.2mmのMgO基板5上に、厚さ70nmのPtから成る下部電極2を蒸着法で形成する。次に、その下部電極2上に、厚さ3μmのPZTから成る圧電体膜3を真空スパッタリング法で形成する。この真空スパッタリング法は、Knnoraの方法に基づいたものである（Applied Physics Letters, vol 70, P1378-1380, 1997）。最後に、その圧電体膜3上に、それぞれが縦5mm×横5mm×厚さ100nmのPtからなる2つの上部電極4、4を、メタルマスクを用いて真空スパッタリング法で形成する。

#### 【0063】

図2は、この試料の断面の模式図を示している。この試料を圧電素子1として用いる場合には、通常MgO基板5を化学エッチング等で除去するが、本実施例では、MgO基板5を除去しなかった。なお、試料からMgO基板5を除去したものを後述する評価方法で評価した場合にも、以下に示す評価結果と同様の結果が得られる。

#### 【0064】

##### —処理方法—

以下に、上記の試料に対して行う処理の方法について示す。

#### 【0065】

##### (通常処理)

まず、試料を乾燥した窒素雰囲気中で満たされたグローブボックス内に入れて、図3に示すように、2つの上部電極4、4のうち一方の上部電極4（図3では右側の上部電極4）の表面上だけに0.2mlのジルコニウム化合物6（ジルコニウム化合物の詳細については後述する）を滴下して60分間だけ放置した。それにより、ジルコニウム化合物6が、右側の上部電極4のピンホールを介して、その右側の上部電極4の位置に対応する圧電体膜3の結晶粒界に浸入する。次に、試料を2-プロパノール溶液で洗浄して右側の上部電極4に付着したジルコニウム化合物6を除去した。その後、試料をグローブボックスから取り出した。なお、本発明で言うところの化学物質はジルコニウム化合物6に対応する。

#### 【0066】

##### (通常処理+熱処理)

試料を、上記の通常処理で処理した後に180℃で1時間だけ焼成した。

#### 【0067】

##### (電界印加処理)

まず、試料を乾燥した窒素雰囲気中で満たされたグローブボックス内に入れて、図4に示すように、2つの上部電極4、4のうち一方の上部電極4（図4では右側の上部電極4）の表面上だけに0.2mlのジルコニウム化合物6を滴下して60分間だけ放置した。それにより、ジルコニウム化合物6が、右側の上部電極4のピンホールを介して、その右側の上部電極4の位置に対応する圧電体膜3の結晶粒界に浸入する。ただし、その放置中、下部電極2が正極（プラス極）で且つ右側の上部電極4が負極（マイナス極）になるように、定電圧電源7によって両電極2、4間にDC35Vの電圧を印加した。次に、試料を

2-プロパノール溶液で洗浄して右側の上部電極4に付着したジルコニウム化合物6を除去した。その後、試料をグローブボックスから取り出した。

#### 【0068】

(電界印加処理+熱処理)

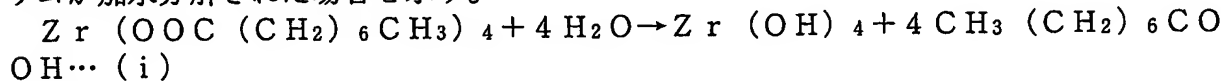
試料を、上記の電界印加処理で処理した後に180℃で1時間だけ焼成した。

#### 【0069】

このように、試料を上記の処理方法のいずれか1つの方法により処理することによって、結晶粒界に存在している、電気化学的に不安定な酸化鉛や水酸化鉛が、電気化学的に安定した、すなわち、電気絶縁性に優れている酸化ジルコニウムに転化する。

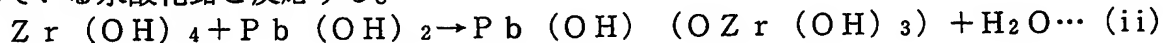
#### 【0070】

以下に、これらの処理の原理を詳細に説明する。これらの処理において、右側の上部電極4の表面上にジルコニウム化合物6を滴下して放置したので、そのジルコニウム化合物6が、右側の上部電極4のピンホールを通して、その右側の上部電極4の位置に対応する圧電体膜3の結晶粒界に達する。ここで、結晶粒界には、通常吸着水が存在しているので、ジルコニウム化合物6はこの吸着水により加水分解されて水酸化ジルコニウムに転化する。以下の化学反応式(i)は、ジルコニウム化合物6の一例であるカプリル酸ジルコニウムが加水分解された場合を示す。



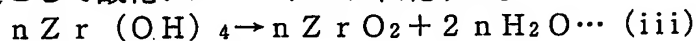
#### 【0071】

また、以下の化学反応式(ii)に示すように、水酸化ジルコニウムは、結晶粒界に存在している水酸化鉛と反応する。



#### 【0072】

また、以下の化学反応式(iii)に示すように、水酸化ジルコニウム同士は脱水反応を起こして酸化ジルコニウムに転化する。



#### 【0073】

以上のように、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛が、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムに転化する。

#### 【0074】

さらに、上述のように右側の上部電極4の表面上に0.2mlのジルコニウム化合物6を滴下して60分間だけ放置することにより、その右側の上部電極4の位置に対応する結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が鉛元素よりも大きくなる。言い換えれば、右側の上部電極4の表面上にジルコニウム化合物6を滴下して放置することにより、その右側の上部電極4の位置に対応する結晶粒界におけるジルコニウム元素の鉛元素に対する組成比が1よりも大きくなる。

#### 【0075】

—処理の際に用いるジルコニウム化合物—

以下に、上記の処理方法によって上記の試料を処理する際に用いたジルコニウム化合物6を示す。

(1) カプリル酸ジルコニウム ( $\text{Zr}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_4$ )

なお、このカプリル酸ジルコニウムは液体の状態である。

(2) カプリル酸ジルコニウムを50vol% (体積割合) だけ溶解した2-プロパノール溶液

(3) ジルコニウムt-ブトキシド ( $\text{Zr}(\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_3)_4$ )

なお、このジルコニウムt-ブトキシドは液体の状態である。

(4) ジルコニウムt-ブトキシドを50vol%だけ溶解した2-プロパノール溶液

(5) ジルコニウムアセチルアセトナート ( $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ )

なお、このジルコニウムアセチルアセトナートは液体の状態である。

(6) ジルコニウムアセチルアセトナートを 50 vol % だけ溶解した 2-プロパノール溶液

【0076】

—評価方法—

上記の処理方法によって処理した試料を、温度が 25℃ で且つ相対湿度が 80% の雰囲気中に保たれた恒温恒湿槽に入れて、下部電極 2 がプラス極で且つ 2 つの上部電極 4、4 がともにマイナス極になるように両電極 2、4 間に DC 35 V の電圧を印加した。そして、電圧を印加してから 1 時間後と 100 時間後における圧電体膜 3 を流れるリーク電流の値を測定した。

【0077】

—評価結果—

表 1 は評価結果を示す。

【0078】

【表 1】

(上段が電圧印加開始から 1 時間後、下段が電圧印加開始から 100 時間後)

| 処理方法<br>使用した<br>ジルコニウム化合物           | 通常処理                       | 通常処理<br>+熱処理               | 電界印加<br>処理                 | 電界印加処理<br>+熱処理             |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| カプリル酸ジルコニウム                         | 10 nA<br>10 nA             | 3 nA<br>4 nA               | 1 nA<br>1 nA               | 0.3 nA<br>0.3 nA           |
| カプリル酸ジルコニウム<br>50vol%溶解2-プロパノール溶液   | 30 nA<br>30 nA             | 5 nA<br>6 nA               | 5 nA<br>6 nA               | 1 nA<br>1 nA               |
| ジルコニウムt-ブトキシド                       | 15 nA<br>15 nA             | 5 nA<br>6 nA               | 1 nA<br>2 nA               | 0.5 nA<br>0.6 nA           |
| ジルコニウムt-ブトキシド<br>50vol%溶解2-プロパノール溶液 | 40 nA<br>40 nA             | 10 nA<br>12 nA             | 8 nA<br>8 nA               | 3 nA<br>3 nA               |
| ジルコニウムアセチルアセト                       | 10 nA<br>10 nA             | 3 nA<br>3 nA               | 2 nA<br>2 nA               | 0.5 nA<br>0.6 nA           |
| ジルコニウムアセチルアセト<br>50vol%溶解2-プロパノール溶液 | 30 nA<br>30 nA             | 6 nA<br>7 nA               | 3 nA<br>4 nA               | 0.5 nA<br>0.6 nA           |
| なし                                  | 10 mA<br>絶縁破壊<br>(100mA以上) | 10 mA<br>絶縁破壊<br>(100mA以上) | 10 mA<br>絶縁破壊<br>(100mA以上) | 10 mA<br>絶縁破壊<br>(100mA以上) |

【0079】

なお、表 1 の最下行 (表 1 で「なし」と記された行) は、2 つの上部電極 4、4 のうち未処理の上部電極 4 (図 3 及び図 4 では左側の上部電極 4) に対応する圧電体膜 3 を流れるリーク電流の値を示す。また、表 1 の各欄の上段の数値は電圧印加開始から 1 時間後におけるリーク電流の値を示し、下段の数値は電圧印加開始から 100 時間後におけるリーク電流の値を示す。ここで、本実施例では、リーク電流の値が 100 mA 以上である場合に絶縁破壊が発生していると定義する。

【0080】

ここで、未処理の上部電極 4 に対応する圧電体膜 3 では、リーク電流が時間の経過とともに増加して、電圧印加開始から 100 時間後には絶縁破壊が起こった (表 1 の最下行を参照)。これに対して、処理した上部電極 4 に対応する圧電体膜 3 では、電圧印加開始から 24 時間後までのリーク電流はほぼ一定であって、その値も数十 nA 以下であった (表 1 を参照)。

【0081】

上記の評価結果から、試料の上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝すことによって、

絶縁信頼性を向上させられることが分かった。

【0082】

また、試料に対して、通常処理又は電界印加処理に加えて、更に熱処理を行うことにより、リーク電流が減少する傾向にあることが分かった（表1を参照）。これは、この熱処理によって上記の化学反応式 (iii) の反応が活性化されて、圧電体膜3の結晶粒界に存在している、未反応の水酸化ジルコニウム同士が脱水反応を起こして電気化学的に安定した酸化ジルコニウムに転化し、その結果、結晶粒界の絶縁性が向上したためであると推測できる。

【0083】

また、電界印加処理を行った場合には、通常処理を行った場合と比較して、リーク電流が減少する傾向にあることが分かった（表1を参照）。これは、電界印加処理によって正極の近傍における上記の化学反応式 (ii) で示された反応が促進されて、その結果、圧電体膜3の結晶粒界に存在している酸化鉛の転化効果が向上したためであると推測できる。

【0084】

以下に、この電界印加処理の原理を詳細に説明する。まず、結晶粒界に存在している酸化鉛 ( $PbO$ ) は、結晶粒界に存在している吸着水と反応して水酸化鉛 ( $Pb(OH)_2$ ) に転化する。また、結晶粒界には、吸着水とジルコニウム化合物6とが反応して生成された水酸化ジルコニウム ( $Zr(OH)_4$ ) も存在している（上記の化学反応式 (i) を参照）。ここで、水酸化ジルコニウム中の酸素原子は求電子性であるので、水酸化ジルコニウム中のジルコニウム原子の電荷は正に偏っている一方、酸素原子の電荷は負に偏っている。このとき、下部電極2が正極になるように両電極2, 4間にDC35Vの電圧を印加すると、下部電極2の近傍における水酸化鉛中の鉛原子は、電子を引き抜かれて電子が不足の状態になる。その結果、水酸化鉛と水酸化ジルコニウムとは脱水反応を起こして、 $Pb-O-Zr$ の結合が生成される。それゆえに、水酸化鉛は電気化学的に安定した酸化ジルコニウム化合物で被覆されて不活性になる。

【0085】

—効果—

以上により、本実施形態によれば、圧電体膜3の結晶粒界には電気化学的に安定した酸化ジルコニウムが存在しているので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生を防ぐことができる。さらに、結晶粒界におけるジルコニウム元素の組成比が鉛元素よりも大きいので、結晶粒界の電気化学的な性質は、結晶粒界に存在している酸化ジルコニウムに支配される。それゆえに、結晶粒界を確実に、電気化学的に安定した状態にすることができるので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生を確実に防ぐことができる。以上により、絶縁信頼性が高く且つ寿命が長い圧電素子1を実現できる。

【0086】

また、下部電極2と圧電体膜3と上部電極4とをその順に積層した後に、上部電極4をジルコニウム化合物6に曝すので、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛は、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムで被覆されて電気化学的に安定したものになる。それゆえに、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生を防ぐことができる。

【0087】

また、下部電極2と圧電体膜3と上部電極4とをその順に積層した後に上部電極4をジルコニウム化合物6に曝すことによって、結晶粒界全体としては、ジルコニウム元素の組成比が鉛元素よりも大きくなり、電気化学的に安定した酸化ジルコニウムの性質を持つ。それゆえに、結晶粒界を確実に、電気化学的に安定した状態にすることができるので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることを確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生を確実に防ぐことができる。

【0088】



また、上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝すときにおいて、ジルコニウム化合物 6 は液体の状態又は有機溶媒に溶解した状態であるので、ジルコニウム化合物 6 を上部電極 4 のピンホールを介して圧電体膜 3 の結晶粒界に容易に浸入させることができる。そのため、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛を酸化ジルコニウムに確実に転化させることができる。

【0089】

また、上記の電界印加処理では、上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝すときにおいて、下部電極 2 が正極になるように両電極 2, 4 間に電圧を印加するので、下部電極 2 の近傍では、上記の化学反応式 (ii) で示された反応が促進される。それゆえに、結晶粒界を電気化学的に安定した酸化ジルコニウムでより確実に覆うことができるので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることをより確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生をより確実に防ぐことができる。

【0090】

また、ジルコニウム化合物 6 に含まれている、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート、又はジルコニウムカルボキシレートは、電離して正負のどちらか一方の電荷を帯びているので、電界印加処理においてジルコニウム化合物 6 に曝す上部電極 4 の極性をジルコニウム化合物 6 の電荷と反対の極性にするにより、ジルコニウム化合物 6 を結晶粒界に容易に浸入させることができる。そのため、上記の転化効率を向上させることができる。

【0091】

また、上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝した後に、圧電素子 1 を 180℃で熱処理するので、結晶粒界に存在している、未反応の水酸化ジルコニウム同士は脱水反応を起こして電気化学的に安定した酸化ジルコニウムに転化する。それゆえに、結晶粒界を電気化学的に安定した酸化ジルコニウムでより確実に覆うことができるので、リーク電流が結晶粒界を通して流れることをより確実に防ぐことができる。そのため、高湿度下においても絶縁破壊の発生をより確実に防ぐことができる。

【0092】

また、各柱状結晶の結晶成長方向が、圧電体膜 3 の厚み方向下部電極 2 側から上部電極 4 側に向いているので、各柱状結晶の伸縮方向を揃えることができる。そのため、変位の大きな圧電素子 1 を実現できる。

【0093】

また、圧電体膜 3 は P Z T から成るので、圧電定数が高い。そのため、高性能の圧電素子 1 を得ることができる。

【0094】

また、下部電極 2 と圧電体膜 3 と上部電極 4 とをその順に積層する工程は、圧電体膜 3 を真空スパッタリング法で下部電極 2 上に積層する工程を含むので、焼結法を用いる場合に比べて比較的低温で、結晶性の高い圧電体膜 3 を得ることができる。そのため、変位の大きな圧電素子 1 を実現できる。

【0095】

なお、本実施形態では、試料に対して通常処理又は電界印加処理を行った後に 180℃で 1 時間だけ焼成する熱処理を行っているが、この熱処理の温度は 100℃以上であれば良く、また、180℃以上であることが好ましい。

【0096】

また、本実施形態における電界印加処理では、両電極 2, 4 間に 35 V の電圧を印加したが、これに限らず、圧電体膜 3 の組成や厚み、又は上記の処理方法による処理の際に用いるジルコニウム化合物 6 などに応じて、両電極 2, 4 間に印加する電圧の値を適宜変更しても良い。

【0097】

(実施形態 2)

本実施形態は、試料を実施形態 1 と異なる処理方法によって処理したものである。その



他の点に関しては、実施形態 1 とほぼ同様である。

#### 【0098】

本実施形態に係る圧電素子 1 は、以下に示す評価結果に基づき、後述する処理方法によって処理されている。

#### 【0099】

##### －処理方法－

以下に、上記の試料（実施例 1 と同じ試料）に対して行う処理の方法について示す。まず、図 5 に示すように、試料を真空容器 10 内に入れて、真空容器 10 内におけるその試料から約 50 mm だけ離れた場所にヒータ 11 を設置した。そして、ヒータ 11 の上に、ジルコニウム化合物としての粉末状のジルコニウムエトキシド ( $Zr(OCH_2CH_3)_4$ ) 6 をのせた。次に、真空容器 10 内の気圧を 1 Pa にした後、ヒータ 11 の温度を 300℃ にして、ヒータ 11 の上にのせたジルコニウムエトキシド 6 を気化させた。それにより、気化したジルコニウムエトキシド 6 が上部電極 4 のピンホールを介して圧電体膜 3 の結晶粒界に侵入する。その後、試料を真空容器 10 内から取り出して、実施例 1 と同じ評価方法で評価した。

#### 【0100】

##### －評価結果－

電圧印加開始から 24 時間後におけるリーク電流の値は 10 nA であった。これにより、試料を本実施例に係る処理方法によって処理することによって絶縁信頼性を向上させられることが分かった。

#### 【0101】

##### －効果－

以上により、本実施形態によれば、上部電極 4 をジルコニウム化合物 6 に曝すときにおいて、ジルコニウム化合物 6 は気体の状態であるので、ジルコニウム化合物 6 を上部電極 4 のピンホールを介して圧電体膜 3 の結晶粒界に容易に侵入させることができる。そのため、結晶粒界に存在している酸化鉛や水酸化鉛を酸化ジルコニウムに確実に転化させることができる。

#### 【0102】

##### (実施形態 3)

本実施形態は、本発明に係る圧電素子 1 をインクジェットヘッド 20 に適用したものである。その他の点に関しては、実施形態 1 とほぼ同様である。

#### 【0103】

図 6～図 8 に示すように、インクジェットヘッド 20 は、インクジェット式プリンタ（図示せず）に組み込まれていて、吐出したインク滴を記録紙に着弾させて記録を行うものである。インクジェットヘッド 20 におけるノズル板 22 の底面と記録紙との距離は、例えば 1 mm 程度である。本実施形態では、インクジェットヘッド 20 を既知の製造方法で製造した。

#### 【0104】

図 6 及び図 7 に示すように、インクジェットヘッド 20 は、複数のノズル孔 21, 21, … が形成されたノズル板 22 と、各ノズル孔 21 のそれぞれに連通し且つインクを収容する複数の圧力室 23, 23, … と複数の共通インク室 24, 24, … とが形成されたインク流路形成部材 25 と、厚み方向一方側の面の一部が各圧力室 23 のそれぞれに臨むように設けられ且つ各圧力室 23 内のインクに圧力を付与して各ノズル孔 21 からインク滴を記録紙に対して吐出させる圧電素子 1 とを備えている。

#### 【0105】

図 8 に示すように、ノズル板 22 には、例えば、それぞれが互いに 340 μm の間隔を開けて副走査方向 Y（記録紙の搬送方向）に並んだ 40 個のノズル孔 21 から成るノズル列 26 が、2 列だけ形成されている。これらのノズル列 26, 26 は、例えば互いに主走査方向 X（副走査方向 Y と直交する方向）に関して 170 μm の間隔を開けて配設されている。なお、図 8 の破線は共通インク室 24 を示し、一点鎖線は圧電素子 1 を示している。

。また、図8から明らかなように、これらの共通インク室24、24はそれぞれ副走査方向Yに沿って並んだ40個の圧力室23につながっているため、それぞれのノズル列26、26を構成している40個のノズル孔21からは同一色のインクが吐出される。

#### 【0106】

各圧力室23は副走査方向Yに沿って所定間隔毎に配設されている。図6～図8に示すように、各圧力室23は開口断面が細長い略矩形状に形成されている。各圧力室23の底部における長手方向の一端部にはインク供給孔27が形成されている一方、その他端部にはインク吐出路28が形成されている。そして、各圧力室23はそれぞれインク供給孔27を介して共通インク室24につながっている一方、インク吐出路28を介してノズル孔21につながっている。

#### 【0107】

図6及び図7に示すように、圧電素子1はインク流路形成部材25の上における圧力室23の位置に対応する部分に設けられていて、Crからなる厚さ3 $\mu$ mの振動板2とその振動板2上に形成された厚さ3 $\mu$ mの圧電体膜3とその圧電体膜3上に形成されたPtからなる厚さ20nmの上部電極4とを有している。振動板2は下部電極としての役割も兼ねている。また、圧電体膜3は、実施形態1と同様に、真空スパッタリング法で振動板2上に形成した。

#### 【0108】

なお、本実施形態に係る圧電素子1は、以下に示す評価結果に基づき、後述する処理方法によって処理されている。

#### 【0109】

##### －処理方法－

まず、試料としてのインクジェットヘッド20（このインクジェットヘッド20は、例えば200個の圧電素子1を備えたものである）を窒素雰囲気中で満たされたグローブボックス内に入れて、上部電極4の上に、ジルコニウム化合物としてのカプリル酸ジルコニウムを滴下する。なお、このカプリル酸ジルコニウムは液体の状態である。それから、振動板2が正極になるように振動板2と上部電極4との間にDC35Vの電圧を1時間だけ印加した。それにより、カプリル酸ジルコニウムが、上部電極4のピンホールを介して結晶粒界に浸入する。次に、上部電極4の上に滴下したカプリル酸ジルコニウムを、プロピルアルコールを含浸させたベンコットンで拭き取った。その後、インクジェットヘッド20をグローブボックスから取り出した。

#### 【0110】

##### －評価方法－

上記の処理方法によって処理したインクジェットヘッド20における200個の圧電素子1に、温度が25℃で且つ相対湿度が80%の雰囲気中において、振動板2が正極になるように振動板2と上部電極4との間にDC35Vの電圧を印加した。そして、電圧印加後における圧電体膜3を流れるリーク電流の値を測定した。また、上記の処理方法によって処理していないインクジェットヘッド20における200個の圧電素子1についても、上述と同じ測定方法でリーク電流の値を測定した。

#### 【0111】

##### －評価結果－

電圧印加開始から24時間後には、未処理の圧電素子1のほぼ全部が絶縁破壊を起こした。これに対して、電圧印加開始から24時間後における処理した圧電素子1における圧電体膜3を流れるリーク電流の値は、数十nA程度であった。これにより、本実施例に係る処理方法により処理することによって、高湿度下でも安定した動作を行うインクジェットヘッドを実現できることが分かった。

#### 【0112】

本実施形態によれば、実施形態1と同様の効果が得られる。

#### 【0113】

なお、本実施形態では、振動板2は下部電極としての役割も兼ねているが、振動板と下

部電極とが別々に設けられても良い。

【0114】

また、本実施形態では、上部電極4をジルコニウム化合物6に曝すときにおいて、ジルコニウム化合物6は液体の状態であるが、ジルコニウム化合物6は気体の状態又は有機溶媒に溶解した状態であっても良い。

【0115】

(その他の実施形態)

なお、上記各実施形態では、圧電体膜3は、下部電極(振動板)2上に真空スパッタリング法で形成され且つPZTから成るが、圧電体膜3は鉛化合物を含むものである限り、如何なるもので構成されても良い。また、圧電体膜3は、少なくともジルコニウム元素、チタン元素、鉛元素及び酸素元素を含むもの、例えば、ジルコン酸チタン酸鉛ランタン(PLZT)などで構成されているのが好ましい。さらに、圧電体膜3を、真空スパッタリング法の代わりに、ゾルーゲル法や焼結法などで形成しても良い。

【0116】

また、上記各実施形態では、ジルコニウム化合物6としてカプリル酸ジルコニウム、ジルコニウムトートキシド、又はジルコニウムアセチルアセトナートなどが用いられているが、ジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート及びジルコニウムカルボキシレートのうち少なくとも1つを含む限り、ジルコニウム化合物6は如何なるものであっても良い。

【0117】

また、上記各実施形態では、ジルコニウムアルコキシドとしてジルコニウムエトキシドなどが用いられているが、これに限らず、アルコキシル基がメトキシル基やプトキシル基などに置き換えられたものであっても良い。さらに、ジルコニウムカルボキシレートとしてカプリル酸ジルコニウムなどが用いられているが、これに限らず、カルボキシル基がカプロン酸やカプリン酸などに置き換えられたものであっても良い。

【0118】

また、上記各実施形態では、ジルコニウム化合物6を2-プロパノール溶液で希釈しているが、これに限らず、エタノール・ブタノール等のアルコールやテトラデカン等のアルカンなどの有機溶剤で希釈しても良い。

【0119】

また、上記各実施形態では、上部電極4の表面のみをジルコニウム化合物6に曝す処理が施されているが、上部及び下部電極4, 2のうち少なくとも一方の電極をジルコニウム化合物6に曝す処理が施されていれば良い。

【0120】

また、上記各実施形態では、共通電極が下部電極2から成る一方、個別電極は上部電極4から成るが、共通電極が上部電極4から成るとともに、個別電極が下部電極2から成っても良い。

【産業上の利用可能性】

【0121】

以上説明したように、本発明は、インクジェットヘッド式プリンタのインク吐出用アクチュエータやハードディスクの磁気ヘッド駆動用アクチュエータや変位センサなどについて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0122】

【図1】本発明の実施形態に係る圧電体の結晶粒界における水酸化鉛と化学物質との反応を示した図である。

【図2】試料の断面図である。

【図3】試料に対して通常処理を行っているときの図である。

【図4】試料に対して電界印加処理を行っているときの図である。

【図5】試料とヒータとジルコニウム化合物とを収容した真空容器の断面図である。

- 【図 6】 インクジェットヘッドの断面図である。
- 【図 7】 インクジェットヘッドの断面斜視図である。
- 【図 8】 インクジェットヘッドの底面図である。
- 【図 9】 従来における圧電素子の断面図である。
- 【図 10】 従来における圧電素子の両電極間に電圧を印加しているときの図である。
- 【図 11】 従来における圧電素子の断面図である。
- 【図 12】 従来における結晶粒界の概略図である。
- 【図 13】 従来における絶縁破壊のメカニズムを示す図である。

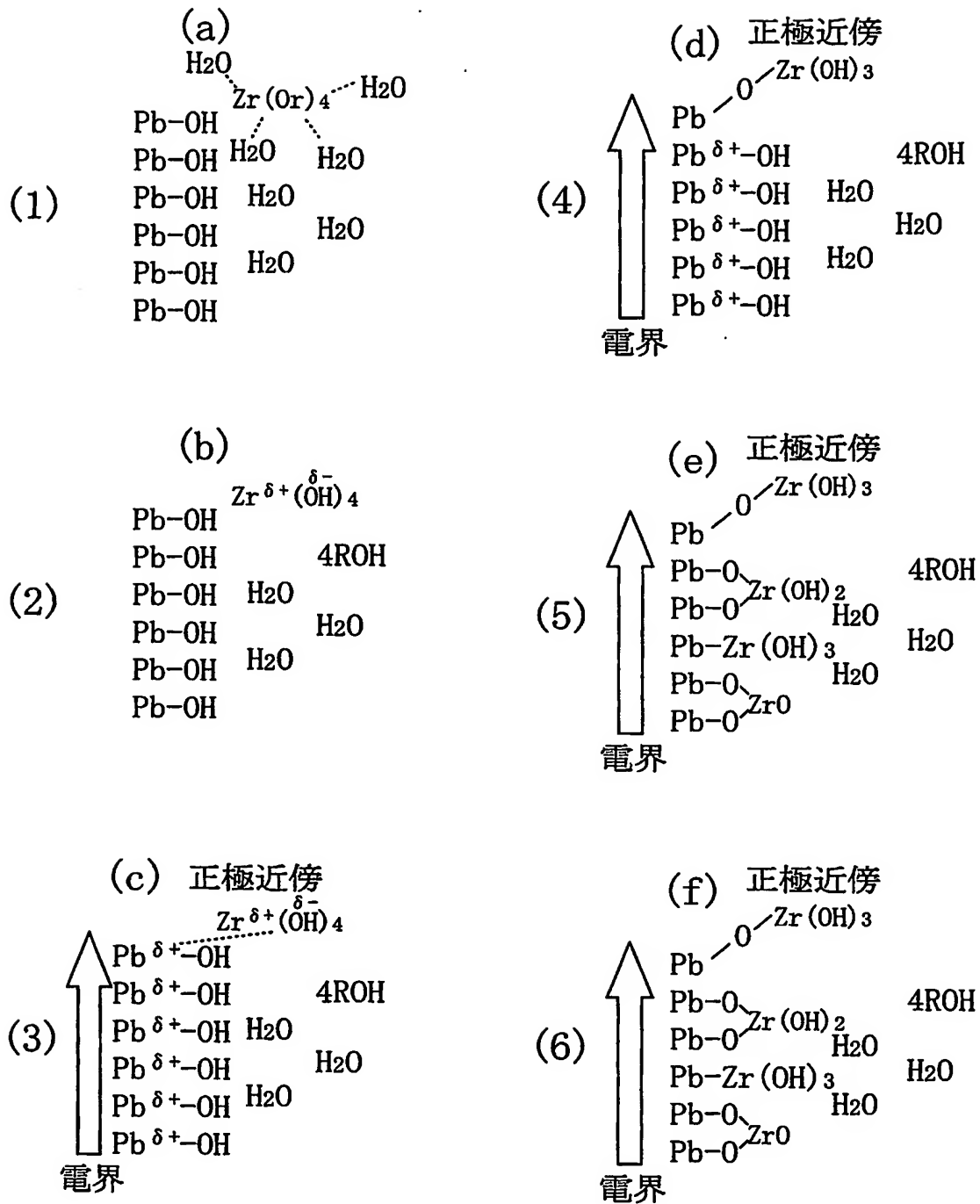
【符号の説明】

【0123】

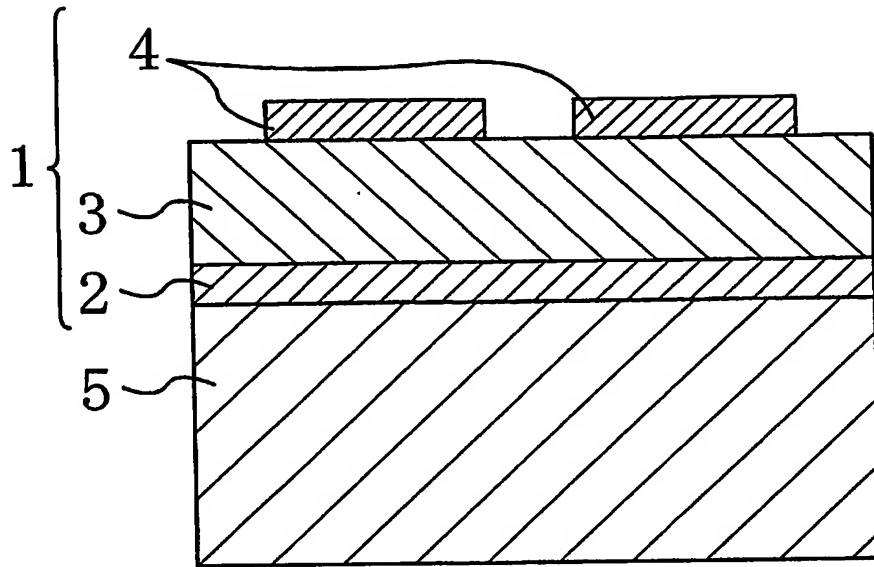
- 1 圧電素子
- 2 下部電極 (第 1 電極)
- 3 圧電体膜 (圧電体)
- 4 上部電極 (第 2 電極)
- 5 MgO 基板
- 6 ジルコニウム化合物 (化学物質)
- 20 インクジェットヘッド
- 21 ノズル孔
- 23 圧力室

【書類名】 図面

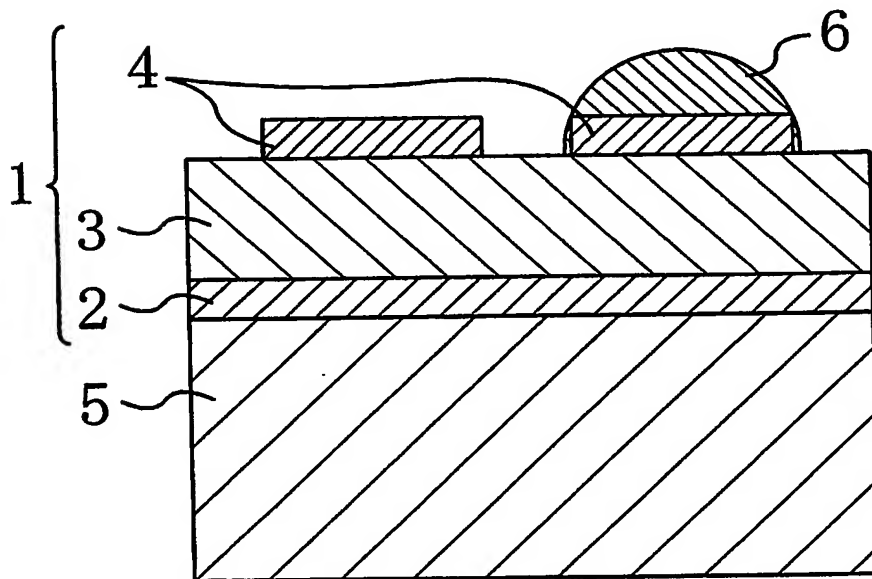
【図 1】



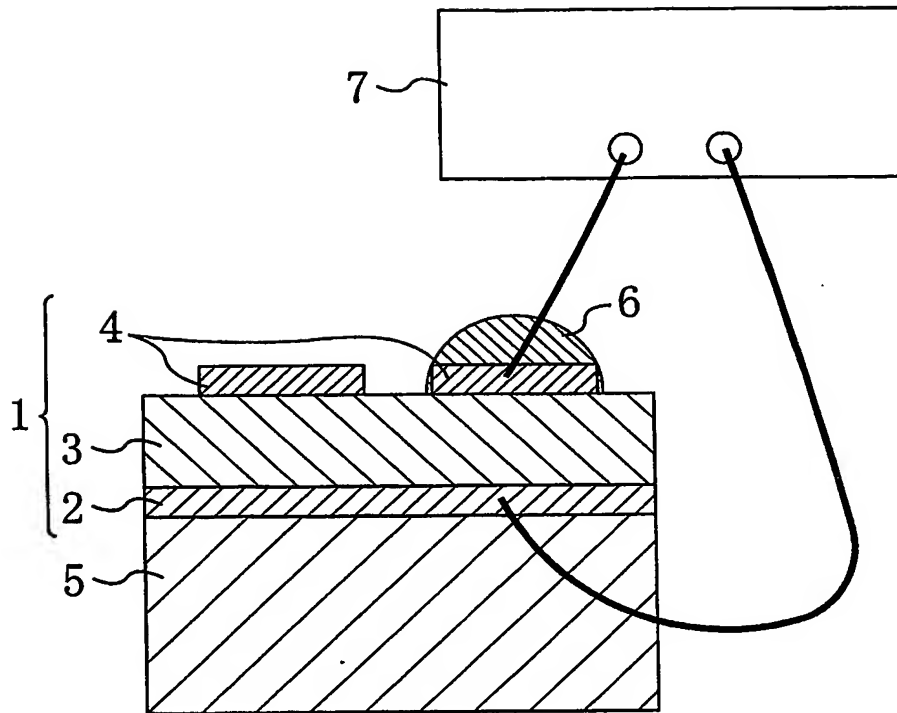
【図 2】



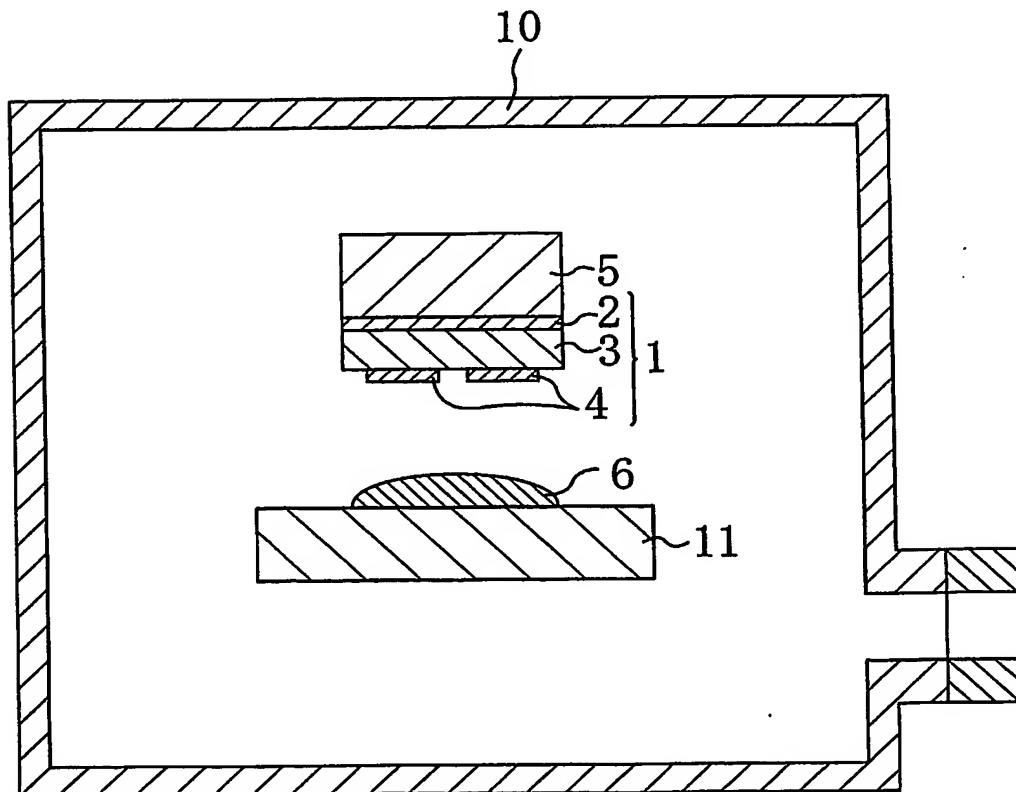
【図 3】



【図 4】

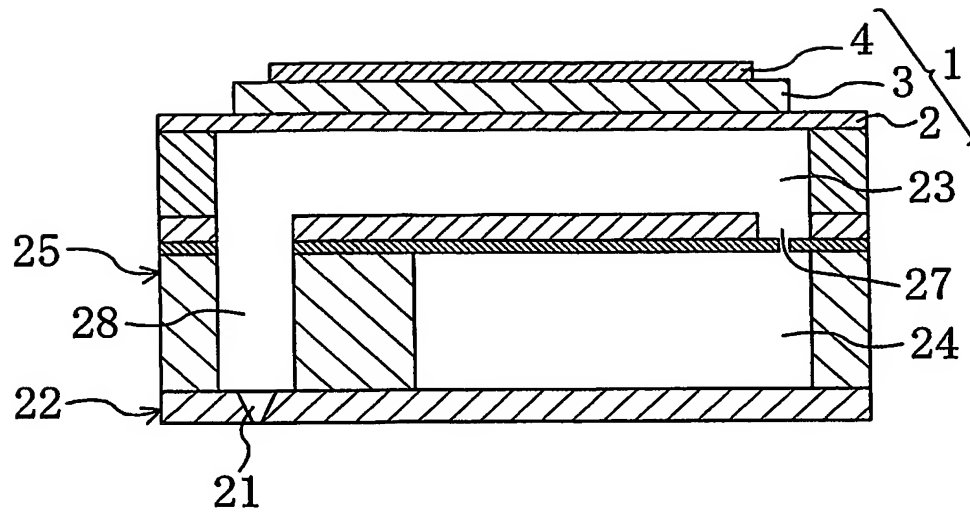


【図 5】

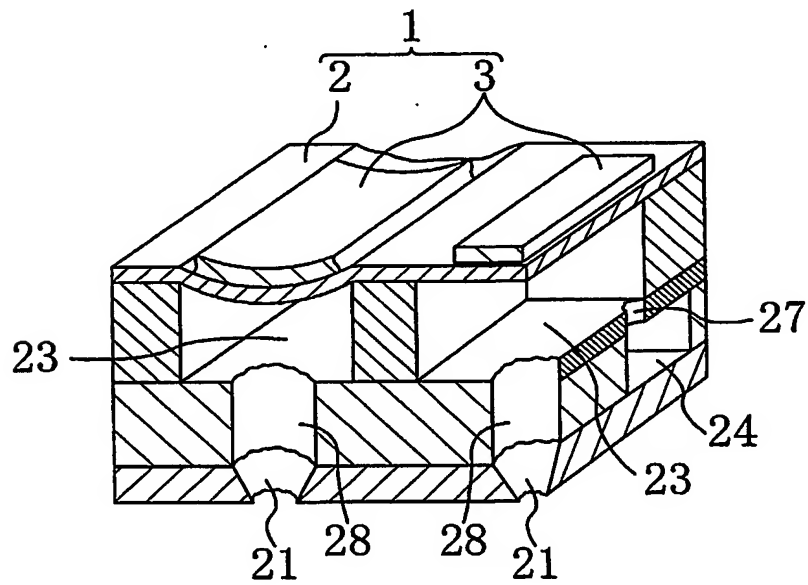


【図 6】

20

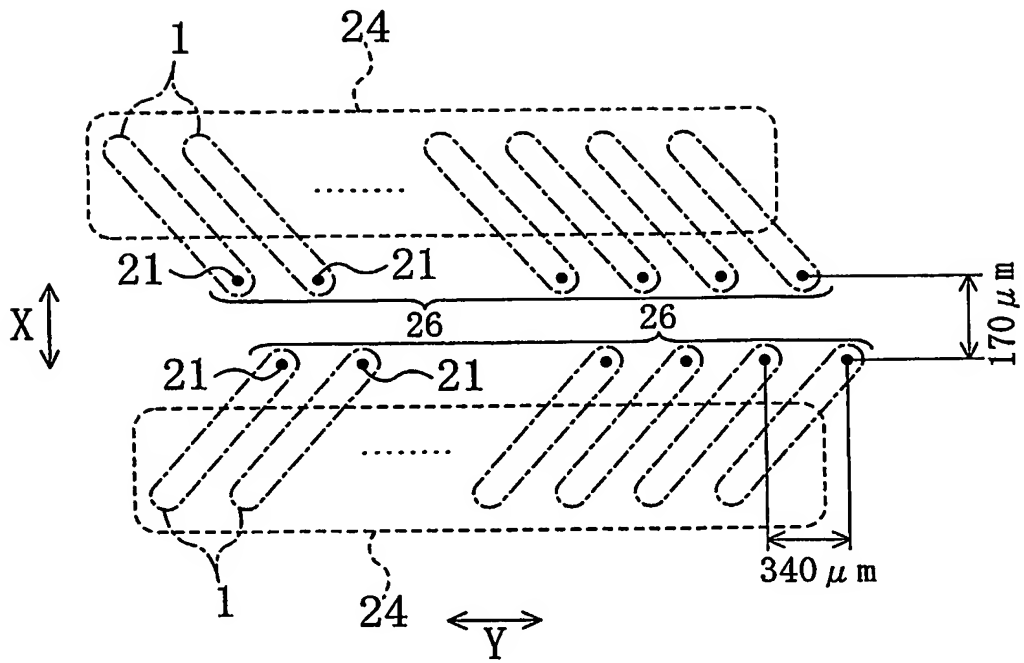


【図 7】

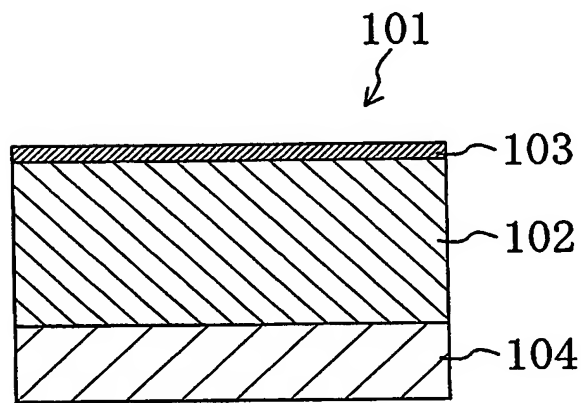




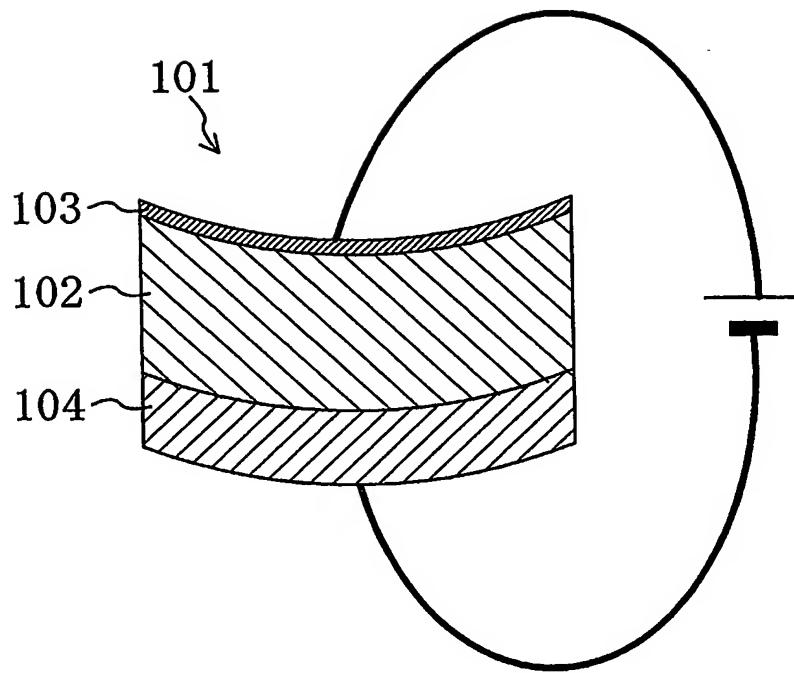
【図 8】



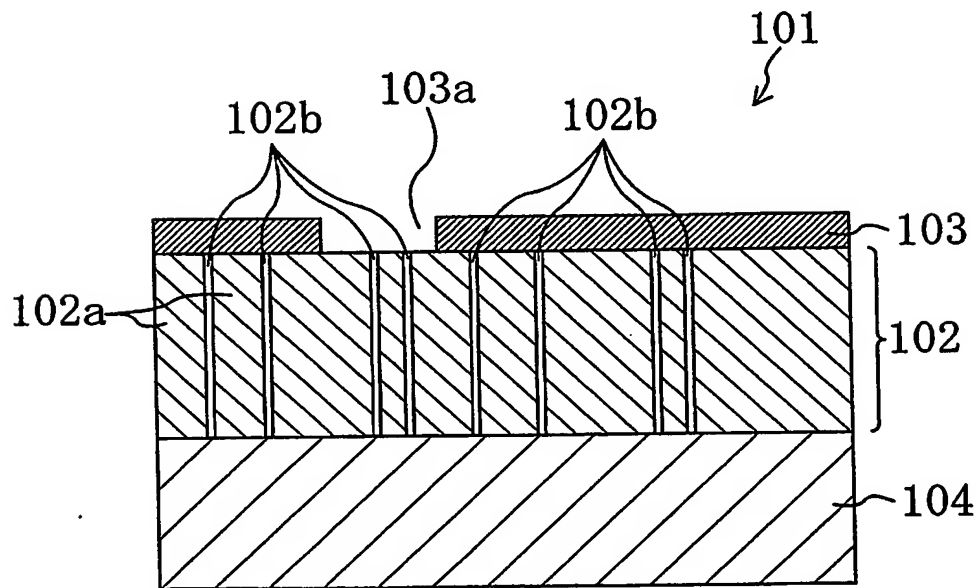
【図 9】



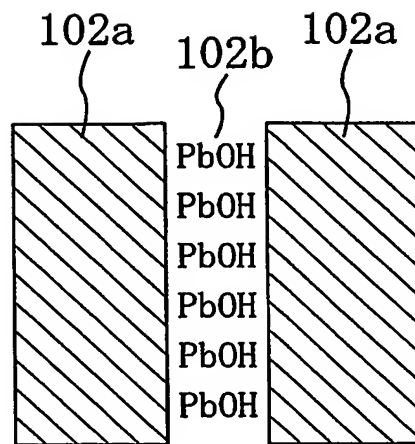
【図 10】



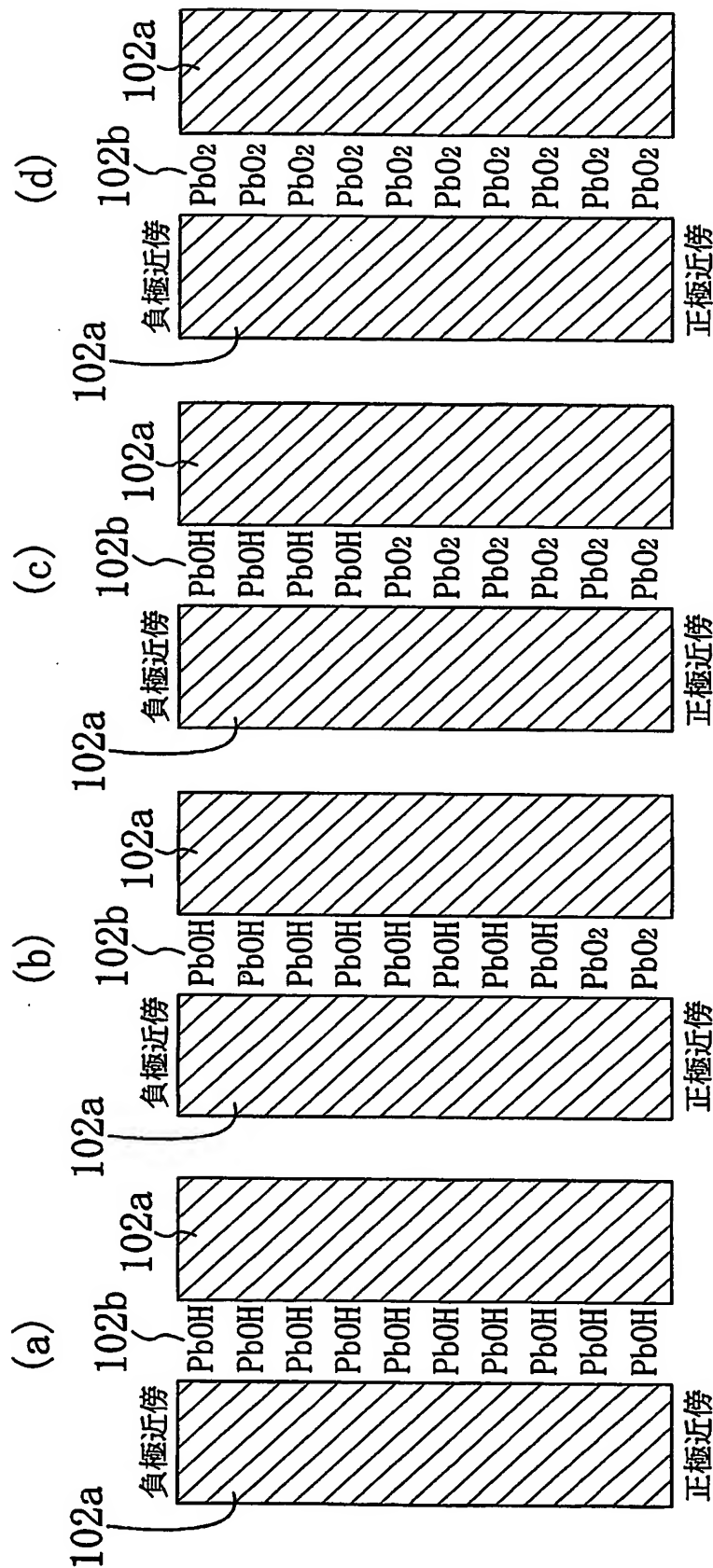
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛化合物を含む圧電体と該圧電体の両面の上のそれぞれに配設された第 1 及び第 2 電極とを備えた圧電素子において、絶縁信頼性を向上させる。

【解決手段】 圧電素子 1 は下部電極 2 と圧電体膜 3 と上部電極 4 とがその順に積層されて構成されている。この圧電素子 1 は、上部電極 4 の表面をジルコニウム化合物 6 に曝す処理が施されている。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 3 3 3 7 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社